



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE  
TC 2600 MAIL ROOM

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月28日

出願番号

Application Number:

特願2001-054252

出願人

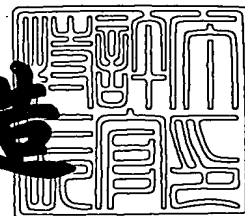
Applicant(s):

住友特殊金属株式会社

2001年 9月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3081805

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 SS01009A  
 【提出日】 平成13年 2月28日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 H01F 1/053  
 C21D 6/00  
 C22C 38/00  
 H01F 1/08  
 B22F 9/10  
 B22F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊  
 金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 三次 敏夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊  
 金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 金清 裕和

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊  
 金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 広沢 哲

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101683

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥田 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 082969

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908800

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉄基希土類磁石原料合金の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z-n}(\text{B}_{1-p}\text{C}_p)_x\text{R}_y\text{Ti}_z\text{M}_n$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、RはY(イットリウム)および希土類金属からなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された1種以上の元素)で表現され、組成比率x、y、z、m、n、およびpが、それぞれ、

$10 < x \leq 25$  原子%、

$7 \leq y < 10$  原子%、

$0.5 \leq z \leq 12$  原子%、

$0 \leq m \leq 0.5$ 、

$0 \leq n \leq 10$  原子%、および

$0.01 \leq p \leq 0.25$ 、

を満足する鉄基希土類原料合金の溶湯を用意する工程と、

前記合金溶湯を案内手段上に供給し、前記案内手段上で前記合金溶湯の横方向流れを形成し、それによって、前記合金溶湯を冷却ロールとの接触領域に移動させる工程と、

前記合金溶湯を前記冷却ロールによって急冷し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相を含む急冷合金を作製する冷却工程と、

を包含する鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 2】 組成比率xおよびzが、 $0.14 \leq z/x \leq 0.4$ の関係を満足する請求項 1 に記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

前記案内手段に供給される前の時点における前記合金溶湯の動粘度を  $5 \times 10^{-6}$  ( $\text{m}^2/\text{秒}$ ) 以下とすることを特徴とする請求項 1 に記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 3】 前記案内手段に供給される前の時点における前記合金溶湯の動粘度を  $5 \times 10^{-6}$  ( $\text{m}^2/\text{秒}$ ) 以下とすることを特徴とする請求項 1 または 2 に

記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 4】 前記合金溶湯の凝固過程で最初に析出する化合物相の凝固温度が、前記組成比率  $p$  がゼロの場合に比べて、 $5^{\circ}\text{C}$  以上低下していることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 5】 前記合金溶湯の凝固過程で最初に析出する化合物相は、ホウ化チタン系化合物である請求項 4 に記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 6】 前記急冷合金中に、平均粒径  $150\text{ nm}$  以下の  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相を析出させる請求項 1 から 5 のいずれかに記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 7】 前記冷却工程は、

回転する冷却ロールの表面に向かう合金溶湯の少なくとも一部の流れを制御することができるシュートを前記案内手段として用い、前記合金溶湯を前記冷却ロールの軸線方向に沿って所定の幅で前記冷却ロールの表面に接触させる工程を包含し、

前記シュートは、前記冷却ロールの近傍に配置され、前記冷却ロールの軸線方向に沿って所定の幅の溶湯排出部を備えており、

前記冷却ロールと接触した合金溶湯から前記急冷凝固合金が形成される請求項 1 から 5 のいずれかに記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 から 7 のいずれかに記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法によって作製された前記急冷合金に対して結晶化熱処理を行ない、少なくとも  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相、 $\alpha\text{-Fe}$  相、および硼化物相を含む 3 種類以上の結晶相を含有する組織を形成し、前記  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相の平均結晶粒径を  $20\text{ nm}$  以上  $150\text{ nm}$  以下、前記  $\alpha\text{-Fe}$  相および硼化物相の平均結晶粒径を  $1\text{ nm}$  以上  $50\text{ nm}$  以下とすることを特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項 9】 前記結晶化熱処理は前記急冷合金を  $550^{\circ}\text{C}$  以上  $850^{\circ}\text{C}$  以下の温度で 30 秒以上保持することを含む請求項 8 に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項 10】 前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる請求項 7 または 9 に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項 11】 前記鉄基硼化物は、 $\text{Fe}_3\text{B}$  および／または  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  を含ん

でいる請求項 1 0 に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項 1 2】 請求項 1 から 7 のいずれかに記載の鉄基希土類磁石原料合金の製造方法によって作製された前記急冷合金の粉末を用いて磁石を作製することを特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項 1 3】 請求項 8 から 1 2 のいずれかに記載の永久磁石の製造方法によって作製された永久磁石の粉末を用意する工程と、

前記永久磁石の粉末を用いてボンド磁石を作製する工程とを包含するボンド磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種モータやアクチュエータに好適に使用される鉄基希土類磁石合金の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、家電用機器、OA機器、および電装品等において、より一層の高性能化と小型軽量化が要求されている。そのため、これらの機器に使用される永久磁石については、磁気回路全体としての性能対重量比を最大にすることが求められており、例えば残留磁束密度 $B_r$ が0.5 T（テスラ）以上の永久磁石を用いることが要求されている。しかし、従来の比較的安価なハードフェライト磁石によっては、残留磁束密度 $B_r$ を0.5 T以上にすることはできない。

【0 0 0 3】

現在、0.5 T以上の高い残留磁束密度 $B_r$ を有する永久磁石としては、粉末冶金法によって作製されるSm-Co系磁石が知られている。Sm-Co系磁石以外では、粉末冶金法によって作製されるNd-Fe-B系磁石や、液体急冷法によって作製されるNd-Fe-B系急冷磁石が高い残留磁束密度 $B_r$ を発揮することができる。前者のNd-Fe-B系磁石は、例えば特開昭59-46008号公報に開示されており、後者のNd-Fe-B系急冷磁石は例えば特開昭60-9852号公報に開示されている。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 $\text{Sm}-\text{Co}$ 系磁石は、原料となる $\text{Sm}$ および $\text{Co}$ のいずれもが高価であるため、磁石価格が高いという欠点を有している。

## 【 0 0 0 5 】

$\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系磁石の場合は、安価な $\text{Fe}$ を主成分として（全体の60重量%～70重量%程度）含むため、 $\text{Sm}-\text{Co}$ 系磁石に比べて安価ではあるが、その製造工程に要する費用が高いという問題がある。製造工程費用が高い理由のひとつは、含有量が全体の10原子%～15原子%程度を占める $\text{Nd}$ の分離精製や還元反応に大規模な設備と多大な工程が必要になることである。また、粉末冶金法による場合は、焼結後に加工工程が必要になるため、どうしても製造工程数が多くなる。

## 【 0 0 0 6 】

これに対し、液体急冷法によって製造される $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系急冷磁石は、溶解工程→液体冷却工程→熱処理工程といった比較的簡単な工程で得られるため、粉末冶金法による $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系磁石に比べて工程費用が安いという利点がある。しかし、液体急冷法による場合、バルク状の永久磁石を得るには、急冷合金から作製した磁石粉末を樹脂と混ぜ、ボンド磁石を形成する必要があるため、成形されたボンド磁石に占める磁石粉末の充填率（体積比率）は高々80%程度である。また、液体急冷法によって作製した急冷合金は、磁氣的に等方性である。

## 【 0 0 0 7 】

以上の理由から、液体急冷法を用いて製造した $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系急冷磁石は、粉末冶金法によって製造した異方性の $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系焼結磁石に比べて $B_r$ が低いという問題を有している。

## 【 0 0 0 8 】

$\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系急冷磁石の特性を改善する手法としては、特開平1-7502号公報に記載されているように、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ 、および $\text{W}$ からなる群から選択された少なくとも一種の元素と、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、および $\text{Cr}$ からなる群から選択された少なくとも一種の元素とを複合的に添加することが有効であ

る。このような元素の添加によって、保磁力 $H_{cJ}$ と耐食性が向上するが、残留磁束密度 $B_r$ を改善する有効な方法は、ボンド磁石の密度を向上すること以外に知られていない。

## 【0009】

Nd-Fe-B系磁石の場合、希土類元素の濃度が比較的に低い組成、すなわち、 $Nd_{3.8}Fe_{77.2}B_{19}$ （原子％）の近傍組成を持ち、 $Fe_3B$ 型化合物を主相とする磁石材料が提案されている（R. Coehoorn等、J. de Phys, C8,1998, 669～670頁）。この永久磁石材料は、液体急冷法によって作製したアモルファス合金に対して結晶化熱処理を施すことにより、軟磁性である $Fe_3B$ 相および硬磁性である $Nd_2Fe_{14}B$ 相が混在する微細結晶集合体から形成された準安定構造を有しており、「ナノコンポジット磁石」と称されている。このようなナノコンポジット磁石については、1 T以上の高い残留磁束密度 $B_r$ を有することが報告されているが、その保磁力 $H_{cJ}$ は $160\text{ kA/m} \sim 240\text{ kA/m}$ と比較的低い。そのため、この永久磁石材料の使用は、磁石の動作点が1以上になる用途に限られている。

## 【0010】

また、ナノコンポジット磁石の原料合金に種々の金属元素を添加し、磁気特性を向上させる試みがなされているが（特開平3-261104号公報、特許第2727505号公報、特許第2727506号公報、国際出願の国際公開公報WO003/03403、W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF  $\alpha\text{-Fe/R}_2\text{Fe}_{14}\text{B-TYPE NANOCOMPOSITES}$ ", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongiu, Korea pp.3265-3267, 1999）、必ずしも充分な「コスト当りの特性値」は得られていない。

## 【0011】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高い保磁力（例えば $H_{cJ} \geq 480\text{ kA/m}$ ）を維持しながら、残留磁束密度 $B_r \geq 0.8\text{ T}$ を満足する優れた磁気特性を持つ鉄基希土類磁石を安価に製造し得る鉄基希土類磁石原料合金の製造方法を提供することにある。

## 【0012】



## 【課題を解決するための手段】

本発明による鉄基希土類磁石原料合金の製造方法は、組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z-n}(\text{B}_{1-p}\text{C}_p)_x\text{R}_y\text{Ti}_z\text{M}_n$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、RはY(イットリウム)および希土類金属からなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された1種以上の元素)で表現され、組成比率x、y、z、m、n、およびpが、それぞれ、 $10 < x \leq 25$  原子%、 $7 \leq y < 10$  原子%、 $0.5 \leq z \leq 12$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $0 \leq n \leq 10$  原子%、および $0.01 \leq p \leq 0.25$ を満足する鉄基希土類原料合金の溶湯を用意する工程と、前記合金溶湯を案内手段上に供給し、前記案内手段上で前記合金溶湯の横方向流れを形成し、それによって、前記合金溶湯を冷却ロールとの接触領域に移動させる工程と、前記合金溶湯を前記冷却ロールによって急冷し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相を含む急冷合金を作製する冷却工程とを包含する。

## 【0013】

好ましい実施形態においては、組成比率xおよびzが、 $0.14 \leq z/x \leq 0.4$ の関係を満足する。

## 【0014】

好ましい実施形態においては、前記案内手段に供給される前の時点における前記合金溶湯の動粘度を $5 \times 10^{-6}$  ( $\text{m}^2/\text{秒}$ )以下とする。

## 【0015】

好ましい実施形態において、前記合金溶湯の凝固過程で最初に析出する化合物相の凝固温度は、前記組成比率pがゼロの場合に比べて5℃以上低下している。

## 【0016】

好ましい実施形態において、前記合金溶湯の凝固過程で最初に析出する化合物相は、ホウ化チタン系化合物である。

## 【0017】

好ましい実施形態においては、前記急冷合金中に平均粒径150nm以下の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相を析出させる。

## 【 0 0 1 8 】

好ましい実施形態において、前記冷却工程は、回転する冷却ロールの表面に向かう合金溶湯の少なくとも一部の流れを制御することができるシュートを前記案内手段として用い、前記合金溶湯を前記冷却ロールの軸線方向に沿って所定の幅で前記冷却ロールの表面に接触させる工程を包含し、前記シュートは、前記冷却ロールの近傍に配置され、前記冷却ロールの軸線方向に沿って所定の幅の溶湯排出部を備えており、前記冷却ロールと接触した合金溶湯から前記急冷凝固合金が形成される。

## 【 0 0 1 9 】

本発明による永久磁石の製造方法は、上記いずれかの鉄基希土類磁石原料合金の製造方法によって作製された前記急冷合金に対して結晶化熱処理を行ない、少なくとも $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相、 $\alpha-Fe$ 相、および硼化物相を含む3種類以上の結晶相を含有する組織を形成し、前記 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径を20nm以上150nm以下、前記 $\alpha-Fe$ 相および硼化物相の平均結晶粒径を1nm以上50nm以下とすることを特徴とする。

## 【 0 0 2 0 】

好ましい実施形態において、前記結晶化熱処理は、前記急冷合金を550℃以上850℃以下の温度で30秒以上保持することにより行なわれる。

## 【 0 0 2 1 】

好ましい実施形態において、前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる。

## 【 0 0 2 2 】

好ましい実施形態において、前記鉄基硼化物は、 $Fe_3B$ および／または $Fe_{23}B_6$ を含んでいる。

## 【 0 0 2 3 】

本発明による永久磁石の製造方法は、上記いずれかの鉄基希土類磁石原料合金の製造方法によって作製された前記急冷合金の粉末を用いて磁石を作製することを特徴とする。

## 【 0 0 2 4 】

本発明によるボンド磁石の製造方法は、上記いずれかの永久磁石の製造方法によって作製された永久磁石の粉末を用意する工程と、前記永久磁石の粉末を用いてボンド磁石を作製する工程とを包含する。

## 【 0 0 2 5 】

## 【発明の実施の形態】

本発明では、組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z-n}(\text{B}_{1-p}\text{C}_p)_x\text{R}_y\text{Ti}_z\text{M}_n$  で表現される合金溶湯をストリップキャスト法で急冷することにより、鉄基希土類原料合金を作製する。

## 【 0 0 2 6 】

ここで、TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素であり、RはY（イットリウム）および希土類金属からなる群から選択された1種以上の元素である。Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された1種以上の元素である。

## 【 0 0 2 7 】

上記組成式中のx、y、z、m、n、およびpは、それぞれ、 $10 < x \leq 25$  原子%、 $7 \leq y < 10$  原子%、 $0.5 \leq z \leq 12$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $0 \leq n \leq 10$  原子%、および $0.01 \leq p \leq 0.25$ を満足する。

## 【 0 0 2 8 】

本発明で最も特徴的な点は、後述する種々の効果を得ることを目的として、Ti（チタン）を必須元素として含む上記組成の合金の溶湯をストリップキャスト法で急冷・凝固することにある。このような組成を有する合金の場合、TiとB（ホウ素）とが結合した化合物（ $\text{TiB}_2$ など）が溶湯中で形成されやすく、その結果、溶湯の液相線温度が従来の組成を有する鉄基希土類磁石原料合金の溶湯に比べて高くなる。溶湯の液相線温度が高くなると、その分、溶湯温度を高め（液相線温度より例えば100℃程度高温）に設定し、溶湯粘度を十分に低く維持しておかなければ、安定した出湯を実現できなくなる。

## 【 0 0 2 9 】

しかし、合金溶湯を冷却ロールの表面で急冷・凝固させる場合に、出湯温度を

高くすると、ロール表面温度が上昇するため、急冷合金の薄帯が冷却ロールから剥がれにくくなり、冷却ロールに巻きつきやすくなる。合金薄帯がロールに巻きつくと、巻きついた合金上に次々と溶湯が供給され、急冷合金中に生成される結晶相が粗大化するため、最終的な磁石特性が劣化してしまうことになる。

#### 【0030】

本発明者は、TiおよびBを含む鉄基合金に適量のC（炭素）を添加すれば、合金溶湯の液相線温度が5℃以上（例えば約10～40℃）低下することを見出し、本発明を想到するに至った。

#### 【0031】

炭素の添加によって合金溶湯の液相線温度が下がると、その分、出湯温度を低下させても、溶湯粘度はほとんど増加せず、安定した出湯を継続的行なうことが可能になる。出湯温度が低くなると、冷却ロールの表面で十分な冷却を達成することができるため、ロールでの巻きつきを防止するとともに、急冷凝固合金組織を均一微細化することが可能になる。

#### 【0032】

なお、冷却ロールによる合金の巻きつきを防止するためには、雰囲気ガス圧を適切な範囲に調節することが好ましい。雰囲気ガスの好ましい範囲は、10kPa～常圧の範囲である。雰囲気ガスの圧力が10kPa以下になると、合金薄帯とロール表面との密着性が強くなり過ぎ、雰囲気ガスの圧力が常圧（大気圧：101.3kPa）を超えて高くなり過ぎると、合金溶湯と冷却ロールとの間にまき込まれる雰囲気ガスの影響が大きくなり、冷却ロールによる十分な冷却が達成されなくなる。その結果、粗大な $\alpha$ -Feが析出し、良好な硬磁気特性が得られなくなる。

#### 【0033】

本発明者の実験によれば、急冷時に雰囲気ガスの圧力は、10kPa以上でしかも常圧（101.3kPa）以下に制御することが好ましく、20kPa以上90kPa以下の範囲にすることが更に好ましい。より好ましい範囲は30kPa以上60kPa以下である。

#### 【0034】

ロール表面周速度の好ましい範囲は5 m/秒以上20 m/秒以下である。ロール表面周速度が5 m/秒より遅くなると、急冷合金中に含まれる $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の結晶粒が粗大化し、その平均結晶粒径が150 nmを超えてしまうことになる。その結果、熱処理によって $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相は更に大きくなり、磁気特性が劣化する。一方、ロール表面周速度が20 m/秒より速くなると、急冷合金がほぼ完全な非晶質となり、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相がほとんど析出しない状態になる。そのため、結晶化熱処理では $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の粒成長が著しく、組織が不均一化してしまうため、磁気特性が劣化する。

## 【0035】

なお、本発明では、合金溶湯がTiを必須元素として含有するため、急冷合金中に $\alpha-Fe$ をほとんど析出させず、微細な $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を有する組織、あるいは、微細な $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を有する組織とアモルファス相が混在した組織が作製される。これにより、ストリップキャスト法のように冷却速度が比較的遅い場合でも、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の粗大化を抑制することができ、その結果、必要に応じて行なう熱処理の後であっても、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均粒径を20 nm以上150 nm以下に抑え、かつ、 $\alpha-Fe$ 相などの軟磁性相が微細に分散した高性能の複合型永久磁石を得ることができる。

## 【0036】

従来、本発明が対象とするような組成に類似する組成を有する合金溶湯を冷却して $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を60体積%以上含むような急冷合金を作製しようとすると、 $\alpha-Fe$ が多く析出した合金組織が得られるため、その後の結晶化熱処理で $\alpha-Fe$ が粗大化してしまうという問題があった。 $\alpha-Fe$ などの軟磁性相が粗大化すると、磁石特性が大きく劣化し、到底実用に耐える永久磁石は得られない。

## 【0037】

特に本発明で用いる原料合金組成のようにホウ素の含有量が比較的多い場合、ホウ素が合金のアモルファス生成能を高めるため、合金溶湯の冷却速度を遅くしても、結晶相は生成されにくかった。そのため、従来技術によれば、合金溶湯の冷却速度を十分に低下させて $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の体積比率が60%を超え

るような急凝固合金を作製しようとする、 $R_2Fe_{14}B$  型化合物相以外に  $\alpha-Fe$  またはその前駆体が多く析出してしまい、その後の結晶化熱処理により、 $\alpha-Fe$  相の粗大化が進行し、磁石特性が大きく劣化してしまった。

## 【0038】

以上のことから、従来、ナノコンポジット磁石の保磁力を増大させるには、合金溶湯の冷却速度を高め、急凝固合金の大部分がアモルファス相によって占められるような状態にした後、そのアモルファス相から結晶化熱処理により均一に微細化された組織を形成することが好ましいとの常識が存在していた。これは、微細な結晶相が分散した合金組織を持つナノコンポジットを得るには、制御しやすい熱処理工程でアモルファス相から結晶化を行なうべきと考えられていたからである。

## 【0039】

このため、アモルファス生成能に優れた  $La$  を原料合金に添加し、その原料合金の溶湯を急冷することによってアモルファス相を主相とする急凝固合金を作製した後、結晶化熱処理で  $Nd_2Fe_{14}B$  相および  $\alpha-Fe$  相の両方を析出・成長させ、いずれの相も数十  $nm$  程度の微細なものとする技術が報告されている (W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF  $\alpha-Fe/R_2Fe_{14}B$ -TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongiu, Korea pp.3265-3267, 1999)。なお、この論文は、 $Ti$  などの高融点金属元素の微量添加 (2 at %) が磁石特性を向上させることと、希土類元素である  $Nd$  の組成比率を 9.5 at % よりも 11.0 at % に増加させることが  $Nd_2Fe_{14}B$  相および  $\alpha-Fe$  相の両方を微細化する上で好ましいことを教示している。上記高融点金属の添加は、硼化物 ( $R_2Fe_{23}B_3$  や  $Fe_3B$ ) の生成を抑制し、 $Nd_2Fe_{14}B$  相および  $\alpha-Fe$  相の 2 相のみからなる磁石を作製するために行なわれている。

## 【0040】

これに対して、本発明では、 $Ti$  および  $C$  を必須とすることにより、微細な  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相が均一に分散した急冷合金を作製することができる。特に  $Ti$  の働きにより、急凝固工程で  $\alpha-Fe$  相の析出が抑えられ、更には、結晶

化熱処理工程における $\alpha$ -Fe相などの軟磁性相の粗大化が抑制される。一方、Cは、Tiとの結合に消費されるBの働きを補うため、適切な急冷合金組織を再現性良く得ることが可能になる。

## 【0041】

なお、本発明によれば、希土類元素量が比較的少ない（10at%以下）原料合金を用いながら、磁化（残留磁束密度）および保磁力が高く、減磁曲線の角形性にも優れた永久磁石を量産することができる。

## 【0042】

本発明による保磁力の増加は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を冷却工程で優先的に析出・成長させ、それによって $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の体積比率を増加させながら、しかし軟磁性相の粗大化を抑制したことによって実現する。また、磁化の増加は、Tiの働きにより、急冷凝固合金中に存在するホウ素リッチな非磁性アモルファス相から強磁性鉄基硼化物などの硼化物相を生成し、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率を減少させたために得られたものと考えられる。

## 【0043】

以下、本発明をより詳細に説明する。

## 【0044】

本発明による永久磁石の製造方法によれば、まず、TiおよびCを必須とする前記組成の合金溶湯を作製し、その合金溶湯を不活性な雰囲気ガス中にて急冷し、平均粒径が150nm以下の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相を体積比率で例えば60%以上含む急冷合金を作製する。

## 【0045】

その後、急冷合金に対して、結晶化熱処理を行ない、少なくとも $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相、硼化物相、および $\alpha$ -Fe相を含む3種類以上の結晶相を含有する組織を形成することが好ましい。この組織中、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の平均結晶粒径は20nm以上150nm以下、硼化物相および $\alpha$ -Fe相の平均結晶粒径は1nm以上50nm以下となるように熱処理温度および時間を調節する。

## 【0046】

本発明によれば、合金溶湯の冷却工程で $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相を多く優先的

に生成するが、その平均粒径を 150 nm 以下に制御することができる。

【0047】

最終的な磁石における  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相の平均結晶粒径は  $\alpha-Fe$  相の平均結晶粒径よりも大きくなってもよい。硬磁性相である  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相の平均サイズが比較的大きくとも  $\alpha-Fe$  相などの軟磁性相の平均サイズが十分に小さいため、各構成相が交換相互作用によって結合し、軟磁性相の磁化方向が硬磁性相によって拘束されるので、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0048】

また、本発明では、合金組成、合金の冷却速度、および熱処理温度などの製造条件を調節することにより、 $R_2Fe_{14}B$  型化合物相の飽和磁化と同等または、それよりも高い飽和磁化を有する鉄基硼化物や  $\alpha-Fe$  を生成することが可能になる。生成される鉄基硼化物は、例えば、 $Fe_3B$ （飽和磁化 1.6 T）や  $Fe_2_3B_6$ （飽和磁化 1.7 T）である。ここで、 $R_2Fe_{14}B$  の飽和磁化は約 1.6 T であり、 $\alpha-Fe$  の飽和磁化は 2.1 T である。

【0049】

本発明の製造方法による場合、上記のような硼化物が生成されやすい理由は、 $R_2Fe_{14}B$  型化合物相が大半を占める凝固合金を作製すると、急冷合金中に存在するアモルファス相がどうしてもホウ素を過剰に含むこととなるため、このホウ素が結晶化熱処理で他の元素と結合して析出・成長しやすくなるためであると考えられる。しかし、熱処理前のアモルファス相に含まれるホウ素と他の元素が結合して、磁化の低い化合物が生成されると、磁石全体として磁化が低下してしまう。

【0050】

本発明者の実験によれば、Ti を添加した場合だけ、Ti の代わりに V、Cr、Mn、Nb、Mo などの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することがわかった。また、Ti を添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。これらのことから、磁化の低い硼化物の生成を抑制する上で Ti が特に重要な働



きをしていると考えられる。特に本発明で用いる原料合金の組成範囲のうち、ホウ素およびTiが比較的少ない場合は、熱処理によって強磁性を有する鉄基硼化物相が析出しやすい。この場合は、非磁性のアモルファス相中に含まれるホウ素が鉄基硼化物中に取り込まれる結果、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率が減少し、強磁性の結晶相が増加するため、残留磁束密度 $B_r$ が向上する。

## 【0051】

また、Tiを添加すると、 $\alpha$ -Feが析出する温度よりも高い温度領域において各構成相の粒成長が抑制され、優れた硬磁気特性が発揮される。そして、 $R_2Fe_{14}B$ 相や $\alpha$ -Fe相以外の強磁性相を生成し、それによって、合金内に3種類以上の強磁性相を含む組織を形成することが可能になる。Tiに代えて、Nb、V、Crなどの金属元素を添加した場合は、 $\alpha$ -Fe相が析出するような比較的高い温度領域で $\alpha$ -Fe相の粒成長が著しく進行し、 $\alpha$ -Fe相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなる結果、減磁曲線の角形性が大きく低下する。

## 【0052】

なお、Tiを添加せずにNb、Mo、Wを添加した場合、 $\alpha$ -Feが析出しない比較的低い温度領域で熱処理を行なえば、減磁曲線の角形性に優れた良好な硬磁気特性を得ることが可能であるが、このような温度で熱処理を行なった合金では、 $R_2Fe_{14}B$ 型微細結晶相が非磁性のアモルファス相中に分散して存在していると推定され、ナノコンポジット磁石の構成は形成されていない。また、更に高い温度で熱処理を行なうと、アモルファス相中から $\alpha$ -Fe相が析出する。この $\alpha$ -Fe相は、Tiを添加した場合と異なり、析出後、急激に成長し、粗大化する。このため、 $\alpha$ -Fe相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなり、減磁曲線の角形性が大きく劣化してしまうことになる。

## 【0053】

一方、VやCrを添加した場合は、これらの添加金属がFeに固溶し、反強磁性的に結合するため、磁化が大きく低下してしまう。また、VやCrを添加した場合、熱処理に伴う粒成長が十分に抑制されず、減磁曲線の角形性が劣化する。

## 【0054】

このようにTiを添加した場合のみ、 $\alpha$ -Fe相の粗大化を適切に抑制し、強磁性の鉄基硼化物を形成することが可能になる。更に、Tiは、液体急冷時にFe初晶（後に $\alpha$ -Feに変態する $\gamma$ -Fe）の晶出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素としてホウ素や炭素とともに重要な働きをするため、合金溶湯を急冷する際の冷却速度を $10^2\text{°C}/\text{秒} \sim 10^4\text{°C}/\text{秒}$ 程度の比較的低い値にしても、 $\alpha$ -Feを析出させることなく、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが可能になる。このことは、種々の液体急冷法の中から、特に量産に適したストリップキャスト法の採用を可能にするため、低コスト化にとって重要である。

## 【0055】

本発明では、ノズルオリフィスによる溶湯の流量制御を行わずに溶湯をシュート（タンディッシュ）から直接に冷却ロール上に注ぐストリップキャスト法を用いることができる。この冷却方法は、生産性が高く、製造コストが低いという利点を有している。

## 【0056】

このようにR-Fe-B系希土類合金の溶湯をストリップキャスト法によっても達成可能な冷却速度範囲でアモルファス化するには、通常、B（ホウ素）を10原子%以上添加する必要がある。このようにBを多く添加した場合は、急冷合金に対して結晶化熱処理を行った後も、B濃度の高い非磁性のアモルファス相が金属組織中に残存し、均質な微細結晶組織が得られない。その結果、強磁性相の体積比率が低下し、磁化の低下を招来する。しかしながら、本発明のようにTiを添加すると、上述した現象が観察されるため、予想外に磁化が向上する。

## 【0057】

## 〔組成の限定理由〕

BおよびCの合計の組成比率xが10原子%以下になると、急冷時の冷却速度が $10^2\text{°C}/\text{秒} \sim 10^4\text{°C}/\text{秒}$ 程度と比較的低い場合、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが困難になり、その後に熱処理を施しても $450\text{ kA}/\text{m}$ 未満の保磁力 $H_{cJ}$ しか得られない。また、液体急冷

法の中でも工程費用が比較的安いストリップ・キャスト法を採用できなくなり、永久磁石の価格が上昇してしまうことになる。一方、組成比率  $x$  が 25 原子%以上になると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増し、同時に、構成相中で最も高い飽和磁化を有する  $\alpha\text{-Fe}$  の存在比率が減少するため、残留磁束密度  $B_r$  が低下してしまう。以上のことから、組成比率  $x$  は 10 原子%を超え、25 原子%未満となるように設定することが好ましい。組成比率  $x$  の更に好ましい範囲は、11 原子%以上 15 原子%以下である。

## 【0058】

B および C の全体に対する C の比率  $p$  は、原子比率で、0.01 以上 0.25 以下（1%以上 25%以下）の範囲にあることが好ましい。C の割合が 0.01 よりも少なすぎると、C 添加の効果がほとんど得られず、また、0.25 よりも大きくなりすぎると、 $\alpha\text{-Fe}$  相の生成量が増大して、磁気特性が劣化するという問題が生じるからである。比率  $p$  は 0.05 以上 0.20 以下であることがより好ましく、0.08 以上 0.15 以下であることが更に好ましい。

## 【0059】

R は、希土類元素（Y を含む）から選択された 1 種以上の元素である。La または Ce が存在すると、保磁力および角形性が劣化するため、La および Ce を実質的に含まないことが好ましい。ただし、微量の La や Ce（0.5 原子%以下）が例えば希土類原料の低コスト化のために不可避免的に混入する不純物として存在する場合は問題ない。より具体的には、R は、Pr または Nd を必須元素として含むことが好ましく、その必須元素の一部を Dy および / または Tb で置換してもよい。R の組成比率  $y$  が全体の 7 原子%を下回ると、保磁力の発現に必要な  $R_2Fe_{14}B$  型結晶構造を有する化合物相が十分に析出せず、450 kA/m 以上の保磁力  $H_{cJ}$  を得ることができなくなる。また、R の組成比率  $y$  が 10 原子%以上になると、強磁性を有する鉄基硼化物や  $\alpha\text{-Fe}$  の存在量が低下し、これらが残留磁束密度  $B_r$  の向上に寄与しなくなる結果、0.85 T 以上の  $B_r$  を得ることが困難になる。故に、希土類元素 R の組成比率  $y$  は 7 原子%以上 10 原子%未満の範囲に調節することが好ましい。より好ましい R の範囲は 8.0 原子%以上 9.5 原子%以下であり、更に好ましい R の範囲は 8.2 原子%以上 9.0 原

子%以下である。

#### 【0060】

Tiは、前述した効果を得るためには必須の元素であり、保磁力 $H_{cJ}$ および残留磁束密度 $B_r$ の向上、および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を向上させる。Tiが添加されていない場合は、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相の生成よりも $\alpha-Fe$ の生成が先に生じるが、Tiの添加により、 $\alpha-Fe$ の生成が抑制され、Ti添加量の増加により、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相の生成が $\alpha-Fe$ 相の生成よりも早くに生じ、均質な微細組織が得られる。

#### 【0061】

Tiの組成比率 $z$ が全体の0.5原子%未満になると、Ti添加の効果が十分に発現しない。一方、Tiの組成比率 $z$ が全体の12原子%を超えると、 $\alpha-Fe$ の生成が著しく抑制されるため、残留磁束密度 $B_r$ の低下を招来しやすい。以上のことから、Tiの組成比率 $z$ は0.5原子%以上12原子%以下の範囲とすることが好ましい。より好ましい組成比率 $z$ の範囲の下限は1原子%である。より好ましい組成比率 $z$ の範囲の上限は8原子%であり、更に好ましい組成比率 $z$ の範囲の上限は6原子%である。

#### 【0062】

また、BおよびCの合計の組成比率 $x$ が高い場合は、ホウ素を過剰に含むアモルファス相が形成されやすいので、Tiの組成比率 $z$ を高くすることが好ましい。具体的には、 $z/x \geq 0.14$ を満足させるように組成比率を調節することが好ましく、 $z/x \geq 0.18$ を満足させることがより好ましい。ただし、 $z/x$ が0.4よりも大きくなり過ぎると、 $TiB_2$ 相の析出が著しくなり、以下の問題が発生する。

#### 【0063】

- ・溶湯の動粘度が上昇し、湯流れが悪くなる。
- ・液相線温度が上昇するため、出湯温度を高くする必要が生じる。
- ・ $TiB_2$ 相は非磁性であるため、 $TiB_2$ 相が増え過ぎると残留磁束密度が低下する。

## 【0064】

このような問題を避けるためには  $z/x$  を 0.4 以下にすることが望ましい。

## 【0065】

Fe は、上述の元素の含有残余を占めるが、Fe の一部を Co および Ni の一種または二種の遷移金属元素 (T) で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Fe に対する T の置換量が 50 % を超えると、0.7 T 以上の高い残留磁束密度  $B_r$  が得られない。このため、置換量は 0 % 以上 50 % 以下の範囲に限定することが好ましい。なお、Fe の一部を Co で置換することによって、減磁曲線の角形性が向上するとともに、 $R_2Fe_{14}B$  相のキュリー温度が上昇するため、耐熱性が向上する。Co による Fe 置換量の好ましい範囲は 0.5 % 以上 40 % 以下である。

## 【0066】

なお、磁気特性の向上などを目的として、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、および／または Pb などを元素 M を 10 原子 % 以下添加してもよい。

## 【0067】

次に、図面を参照しながら、本発明の好ましい実施形態を説明する。

## 【0068】

本実施形態では、例えば、図 1 に示すストリップキャスト装置を用いて急冷凝固合金を製造する。酸化しやすい希土類元素 R や Fe を含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素は希土類元素 R と比較的に反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

## 【0069】

## 〔ストリップキャスト法〕

図 1 のストリップキャスト装置は、内部を不活性ガス雰囲気中で減圧状態にすることができる不図示のチャンバ内に配置される。このストリップキャスト装置は、合金原料を溶解するための溶解炉 1 と、溶解炉 1 から供給される

合金溶湯 3 を急冷・凝固させるための冷却ロール 7 と、溶解炉 1 から冷却ロール 7 に溶湯 3 を導くシュート（タンディッシュ） 5 と、凝固して冷却ロール 7 から薄带状の合金 8 を剥離しやすくするスクレパーガス噴出器 9 とを備えている。

## 【 0 0 7 0 】

溶解炉 1 は、合金原料を溶融することによって作製した溶湯 3 をシュート 5 に対して略一定の供給量で供給することができる。この供給量は、溶解炉 1 を傾ける動作を制御することなどによって、任意に調節することができる。本実施形態では、酸素濃度が質量比率で 1 0 0 0 p p m 以下の原料を溶融し、溶融状態における合金の酸素濃度を質量比率で 3 0 0 0 p p m 以下に制御している。溶湯の酸素濃度は雰囲気中の酸素分圧や溶融から急冷凝固までの時間などによって変化するため、本実施形態では、これらの諸条件を調節することにより、酸素濃度が 3 0 0 0 p p m を超えないようにしている。

## 【 0 0 7 1 】

冷却ロール 7 は、その外周面が銅などの熱伝導性の良好な材料から形成されており、直径（2 r）が 3 0 c m ～ 1 0 0 c m で幅が 1 5 c m ～ 1 0 0 c m の寸法を有する。冷却ロール 7 は、不図示の駆動装置によって所定の回転速度で回転することができる。この回転速度を制御することによって、冷却ロール 7 の溶湯冷却面の周速度を任意に調節することができる。このストリップキャスティング装置による冷却速度は、冷却ロール 7 の回転速度などを選択することにより、約  $10^2$  °C / 秒 ～ 約  $2 \times 10^4$  °C / 秒 の範囲で制御可能である。

## 【 0 0 7 2 】

シュート 5 の溶湯案内面は、水平方向（X 軸）に対して角度  $\alpha$  で傾斜し、冷却ロール 7 までの溶湯の流路を形成する。シュート 5 の先端部と冷却ロールの表面との距離は数 m m 以下に保たれる。そして、シュート 5 は、その先端部と冷却ロール 7 の中心とを結ぶ線が水平方向に対して角度  $\beta$  ( $0^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$ ) を形成するように配置される。シュート傾斜角度  $\alpha$  は、溶湯の供給量（レート）を微妙に制御するために重要なパラメータであり、 $1^\circ \leq \alpha \leq 80^\circ$  であることが好ましく、 $10^\circ \leq \alpha \leq 45^\circ$  が更に好ましい。一方、角度  $\beta$  は、ロールと溶湯の密着性に影響を与えるパラメータであり、 $0^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$  であることが好ましく

、 $5^{\circ} \leq \beta \leq 80^{\circ}$  であることが更に好ましい。

【0073】

シュート5上に供給された溶湯3は、シュートの先端部から冷却ロール7の表面に対して圧力を加えられずに供給され、冷却ロール7の表面に溶湯のパドル6が形成される。本実施形態では、炭素を添加することにより、溶湯の液相線温度を低く維持しているため、溶湯の動粘度は、溶湯温度が $1200^{\circ}\text{C}$ 以上の場合、 $5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{秒}$ 以下に維持され、スムーズな湯流れが実現する。

【0074】

シュート5は、アルミナ焼結体等のセラミックスで構成され、溶解炉1から所定の流量で連続的に供給される溶湯3を一時的に貯湯するようにして流速を遅延し、溶湯3の流れを整流することができる。シュート7に供給された溶湯3における溶湯表面部の流れを選択的に堰き止めることができる堰き止め板を設ければ、整流効果をさらに向上させることができる。

【0075】

シュート5を用いることによって、冷却ロール7の胴長方向（軸線方向：紙面に垂直）において、一定幅にわたって略均一な厚さに広げた状態で、溶湯3を供給することができる。なお、シュート5は上記機能に加え、冷却ロール7に達する直前の溶湯3の温度を調整する機能をも有する。シュート5上における溶湯3の温度は、液相線温度よりも $100^{\circ}\text{C}$ 以上高い温度であることが望ましい。溶湯3の温度が低すぎると、急冷後の合金特性に悪影響を及ぼす初晶が局所的に核発生し、これが凝固後に残存してしまうことがあるからである。

【0076】

シュート5上での溶湯滞留温度は、溶解炉1からシュート5に注ぎ込む時点での溶湯温度やシュート5自体の熱容量などを調節することによって制御可能であるが、必要に応じてシュート加熱設備（不図示）を設けても良い。

【0077】

本実施形態におけるシュート5は、冷却ロール7の外周面に対向するように配置された端部において、冷却ロールの軸線方向に沿って所定の間隔だけ離して設けられた複数の排出部を有している。この排出部の幅（出湯幅）は、好適には0

． 5 c m ～ 1 0 . 0 c m に設定され、より好適には 1 . 5 c m ～ 4 . 0 c m に設定される。本実施形態では、出湯幅は 2 c m に設定されている。シュート 5 上に供給された溶湯 3 は、冷却ロール 7 の軸線方向に沿って、各排出部の幅と略同一幅を有して冷却ロール 7 と接触する。その後、冷却ロール 7 に出湯幅で接触した溶湯 3 は、冷却ロール 7 の回転に伴って（冷却ロール 7 に引き上げられるようにして）ロール周面上を移動し、この移動過程において冷却される。なお、溶湯漏れを防止するために、シュート 5 の先端部と冷却ロール 7 との間の距離は、3 m m 以下（特に 0 . 2 ～ 1 . 0 m m の範囲）に設定されることが好ましい。

## 【 0 0 7 8 】

隣接する排出部間の間隙は、好適には 5 m m ～ 1 0 c m に設定される。このようにして冷却ロール 7 の外周面における溶湯接触部（溶湯冷却部）を複数の箇所に分離すれば、各排出部から排出された溶湯を効果的に冷却することができる。結果として、シュート 7 への溶湯供給量を増加させた場合にも所望の冷却速度を実現することができる。

## 【 0 0 7 9 】

なお、シュート 5 の形態は、上記形態に限られず、単一の排出部を有するものであってもよいし、出湯幅がより大きく設定されていてもよい。

## 【 0 0 8 0 】

冷却ロール 7 の外周面上で凝固された合金溶湯 3 は、薄帯状の凝固合金 8 となって冷却ロール 7 から剥離する。剥離した凝固合金 8 は、不図示の回収装置において破碎され、回収される。

## 【 0 0 8 1 】

このようにストリップキャスト法は、ジェットキャスト法のようにノズルを用いておらず、ノズル径による噴射スピードの制約やノズル部での凝固による溶湯詰まりなどの問題がないので、大量生産に適している。また、ノズル部の加熱設備や溶湯ヘッド圧を制御する為の圧力制御機構も必要でないため、初期設備投資やランニングコストを小さく抑えることができる。

## 【 0 0 8 2 】

また、ジェットキャスト法ではノズル部分の再利用が不可能な為、加工コスト



の高いノズルを使い捨てにしなければならなかったが、ストリップキャスト法ではシュートを繰り返し使用することが可能であるのでランニングコストが安価である。

【 0 0 8 3 】

更に、上述のような案内手段を持つストリップキャスト法によれば、比較的低速でロールを回転させ、なおかつジェットキャスト法よりも合金出湯量を多くできるため、薄帯を厚くすることができ、その回収も容易となる。

【 0 0 8 4 】

好ましい溶湯供給速度（処理量）の上限値は、単位接触幅あたりの供給速度で規定することができる。ストリップキャスト法の場合、溶湯は冷却ロールの軸線方向に沿って所定の接触幅を有するように冷却ロールと接触し、溶湯の冷却条件は上記単位接触幅あたりの溶湯供給速度に大きく依存するからである。

【 0 0 8 5 】

溶湯供給速度が速すぎると、冷却ロールによる溶湯の冷却速度が低下し、その結果、非晶質化が促進せずに結晶化組織を多く含む急冷合金が作製されてしまいナノコンポジット磁石に適した原料合金を得ることができなくなってしまう。このため、本実施形態では、単位接触幅（c m）あたりの供給速度（k g / 分）を 3 k g / 分 / c m 以下に設定している。

【 0 0 8 6 】

また、例えば接触幅約 2 c m × 3 本の接触形態で溶湯を冷却ロールに接触させる場合、供給速度を約 0 . 5 k g / 分 / c m 以上に設定することによって、約 3 k g / 分以上の処理量を実現することができる。

【 0 0 8 7 】

このように、上記特定範囲の周速度で回転する冷却ロールに対して上記特定範囲の供給速度で溶湯を供給することによって、ストリップキャスト法を用いた場合にも所望の急冷合金を生産性高く作製することができる。ストリップキャスト法では、ジェットキャスト法のように製造コストを著しく増加させるノズルを使用しないので、ノズルにかかるコストが不必要となり、また、ノズルの閉塞事故によって生産が停止することもない。

## 【0088】

冷却ロールの周速度の好ましい範囲は5 m/秒以上20 m/秒未満である。その理由は、ロール周速度が5 m/秒未満であると、冷却能力の不足により所望の急冷合金が得られず、また、20 m/秒以上にすると、ロールによって溶湯を引き上げることが難しくなり、冷却合金が薄片状で飛散するため、回収にも困難を来すからである。最適な周速度は、冷却ロールの構造、材質、溶湯供給速度などによって異なり得るが、周速度が速いと、得られる薄帯状合金は極端に薄くなって嵩張るため、取り扱いにくくなる。また、周速度が遅いと、十分な冷却速度を得ることが困難になり、これに対し冷却速度を高めるために溶湯供給速度を低くしたのでは、生産性が悪くなってストリップキャスト法を用いるメリットが減少する。これらのことから、冷却ロールの周速度は、好ましくは5 m/秒～20 m/秒に設定される。更に好ましくは7 m/秒～18 m/秒に設定される。

## 【0089】

単位接触幅あたりの供給速度が3 kg/分/cmを超えると、所定の冷却速度が得られず、所望の急冷合金を作製することが困難になる。単位接触幅あたりの供給速度の適切な範囲は、ロール周速度、ロール構造などに応じて異なり得るが、2 kg/分/cm以下であることが好ましく、1.5 kg/分/cm以下であることがさらに好ましい。

## 【0090】

なお、シュート（タンディッシュ）の形状や、溶湯排出部の幅と本数、溶湯供給速度などを適切に選択することによって、得られる薄帯状急冷合金の厚さ及び幅が適正範囲内になるようにすることも重要である。薄帯状急冷合金の幅は、15 mm～80 mmの範囲であることが好ましい。また、薄帯状合金の厚さは、薄すぎると嵩密度が低くなるので回収困難となり、厚すぎると溶湯のロール接触面と自由面（溶湯表面）とで冷却速度が異なり、自由面の冷却速度が十分に得られないため好ましくない。このため、薄帯状合金の平均厚さが50 μm以上250 μm以下となるようにすることが好ましく、60 μm以上200 μm以下となるようにすることがより好ましい。

## 【0091】

また、得られた薄帯状合金の「かさ密度」は0.5グラム(g)/cc以下であることが多いため、急冷後、適当な粉碎装置を用いて「かさ密度」が1g/cc以上になるように合金を粉碎し、回収することが好ましい。

## 【0092】

## 〔熱処理〕

本発明では、熱処理は不可欠ではないが、本実施形態では熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を5℃/秒～20℃/秒として、550℃以上850℃以下の温度で30秒以上20分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、残存アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジット組織構造が形成される。本発明によれば、熱処理の開始時点で既に微細なNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶相が全体の60体積%以上存在しているため、α-Fe相や他の結晶相の粗大化が抑制され、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶相以外の各構成相（軟磁性相）が均一に微細化される。

## 【0093】

なお、熱処理温度が550℃を下回ると、熱処理後もアモルファス相が多く残存し、急冷条件によっては、保磁力が十分なレベルに達しない場合がある。また、熱処理温度が850℃を超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度B<sub>r</sub>が低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は550℃以上850℃以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は570℃以上820℃以下である。

## 【0094】

本発明では、急冷合金中に十分な量のNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相が均一かつ微細に析出している。このため、急冷合金に対して敢えて結晶化熱処理を行なわない場合でも、急冷凝固合金自体が十分な磁石特性を発揮し得る。そのため、結晶化熱処理は本発明に必須の工程ではないが、これを行なうことが磁石特性向上のためには好ましい。なお、従来に比較して低い温度の熱処理でも十分に磁石特性を向上させることが可能である。

## 【0095】

熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、50kPa以下のArガスやN

$\text{H}_2$ ガスなどの不活性ガスが好ましい。0.1 kPa以下の真空中で熱処理を行っても良い。

## 【0096】

熱処理前の急冷合金中には、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相およびアモルファス相以外に、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相、 $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、および $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相等の準安定相が含まれていても良い。その場合、熱処理によって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相は消失し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基硼化物（例えば $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ ）や $\alpha\text{-Fe}$ を結晶成長させることができる。

## 【0097】

本発明の場合、最終的に $\alpha\text{-Fe}$ のような軟磁性相が存在していても、軟磁性相と硬磁性相とが交換相互作用によって磁氣的に結合するため、優れた磁気特性が発揮される。

## 【0098】

熱処理後における $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の平均結晶粒径は、単軸結晶粒径である300 nm以下となる必要があり、20 nm以上150 nm以下であることが好ましく、20 nm以上100 nm以下であることが更に好ましい。これに対し、硼化物相や $\alpha\text{-Fe}$ 相の平均結晶粒径が50 nmを超えると、各構成相間に働く交換相互作用が弱まり、減磁曲線の角形性が劣化するため、 $(BH)_{\max}$ が低下してしまう。これらの平均結晶粒径が1 nmを下回ると、高い保磁力を得られなくなる。以上のことから、硼化物相や $\alpha\text{-Fe}$ 相などの軟磁性相の平均結晶粒径は1 nm以上50 nm以下であることが好ましく、5 nm以上30 nm以下であることが更に好ましい。

## 【0099】

なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粉碎しておいてもよい。

## 【0100】

熱処理後、得られた磁石を微粉碎し、磁石粉末（磁粉）を作製すれば、その磁粉から公知の工程によって種々のボンド磁石を製造することができる。ボンド磁石を作製する場合、鉄基希土類合金磁粉はエポキシ樹脂やナイロン樹脂と混合され、所望の形状に成形される。このとき、ナノコンポジット磁粉に他の種類の磁

粉、例えばSm-Fe-N系磁粉やハードフェライト磁粉を混合してもよい。

【0101】

上述のボンド磁石を用いてモータやアクチュエータなどの各種の回転機を製造することができる。

【0102】

本発明の磁石粉末を射出成形ボンド磁石用に用いる場合は、平均粒度が200  $\mu\text{m}$ 以下になるように粉砕することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は30  $\mu\text{m}$ 以上150  $\mu\text{m}$ 以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒度が300  $\mu\text{m}$ 以下になるように粉砕することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は30  $\mu\text{m}$ 以上250  $\mu\text{m}$ 以下である。さらに好ましい範囲は50  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 以下である。

【0103】

【実施例】

下記の表1に示す組成を有し、総量が600 gとなるように純度99.5%以上のB、Fe、Ti、Nd、およびCを秤量し、アルミナ製坩堝に投入した。その後、これらの合金原料を高周波加熱によって圧力70 kPaのアルゴン(Ar)雰囲気中で溶解し、合金溶湯を作製した。溶湯温度が1500℃に到達した後、水冷した銅製鋳型上に鋳込み、平板上の合金を作製した。

【0104】

得られた合金を粉砕した後、25ミリグラム(mg)の粉砕片を溶解し、Ar気流中で示差熱熱量計(DTA)を用い、冷却速度20℃/分で合金溶湯の凝固過程を解析した。測定結果を表1に示す。

【0105】

【表 1】

	試料 No.	合金組成(原子%)						凝固温度(°C)	
		Nd	Fe	B	C	Ti	M	1st.	2nd.
実 施 例	1	9.0	残部	12.6	1.4	4	0	1200	1012
	2	9.0	残部	11.2	2.8	4	Cu0.4	1187	1009
	3	9.0	残部	9.9	1.1	3	Nb0.5	-	989
	4	9.0	残部	11.7	1.3	3	0	1183	1002
	5	9.0	残部	12.6	1.4	5	Si1	1210	1047
	6	9.0	残部	13.3	0.7	3	Nb1	1168	1103
比 較 例	7	9.0	残部	14	0	4	0	1240	1145
	8	9.0	残部	13	0	3	0	1225	1120

## 【0106】

ここで、試料No. 1～6は本発明の実施例であり、試料No. 7～8は比較例である。実施例と比較例との間の主な相違点は炭素添加の有無にある。

## 【0107】

表1の最右欄には、各試料No. 1～8の合金溶湯について、合金溶湯の凝固過程を特徴付ける温度を記載している。「1st」と表記されている温度は、合金溶湯を冷却する過程で最初の凝固が生じた温度（「液相線温度」）を示している。「2nd」と表記されている温度は、合金溶湯を冷却する過程で液相線温度より低い温度で次の凝固が生じた温度（「凝固点」）を示している。これらの温度は、具体的には、示差熱熱量計（DTA）によって発熱ピークが観測された温度である。

## 【0108】

図2は、試料No. 1（実施例）および試料No. 7（比較例）のDTAを示すグラフである。図2から明らかなように、試料No. 1（実施例）の場合、試料No. 7（比較例）に比較して、冷却過程で生じる最初の発熱ピークの温度、すなわち液相線温度（「1st」）が40℃程度も低下している。

## 【0109】

この最初の発熱ピークは、TiB<sub>2</sub>などのチタンとホウ素の化合物相が析出することに起因している可能性がある。本実施例では、Tiおよびホウ素を従来よ

りも高濃度に添加しているため、チタンとホウ素の化合物（高融点）が形成されやすく、その析出温度は高いと推定される。Ti を添加しない従来の組成系（ $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系）では、合金溶湯の液相線温度は $1200^\circ\text{C}$ 程度以下であった。本発明の実施例では、Ti とともにCが添加されていたことにより、このような化合物の析出温度が下がり、合金溶湯の液相線温度が低下したものと考えられる。

## 【0110】

試料No. 7（比較例）の合金を用いる場合は、 $1350^\circ\text{C}$ 程度の高い出湯温度でストリップキャスティングなどを実行する必要があるが、試料No. 1（実施例）の合金を用いる場合は、出湯温度を例えば約 $1300^\circ\text{C}$ 程度に設定することが可能である。このように出湯温度が低減されると、溶湯の冷却過程で早くに析出する $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物や $\text{TiB}_2$ の粗大化が抑制され、磁石特性が向上する。

## 【0111】

次に、表1に示す組成を有し、総量が $15\text{g}$ となるように純度 $99.5\%$ 以上のB、Fe、Ti、Nd、およびCを秤量し、底部に直径 $0.8\text{mm}$ のオリフィスを有する石英坩堝に投入した。その後、これらの合金原料を高周波加熱によって圧力 $1.33\sim 47.92\text{kPa}$ のAr雰囲気中で溶解し、合金溶湯を作製した。溶湯温度が $1350^\circ\text{C}$ に到達した後、湯面をArガスで加圧し、オリフィスから溶湯を $0.7\text{mm}$ 下方に位置する冷却ロールの外周面へ滴下した。冷却ロールは純銅製であり、外周面速度が $15\text{m}/\text{秒}$ となるように回転させていた。このような冷却ロールとの接触により、合金溶湯は急冷され、凝固した。こうして、幅 $2\sim 3\text{mm}$ 、厚さ $20\sim 50\mu\text{m}$ の連続した急冷凝固合金の薄帯が得られた。図3は、試料No. 1（実施例）および試料No. 7（比較例）のXRDのパターンを示すグラフである。図3から明らかなように、試料No. 1（実施例）の場合、非晶質が大部分を占めているのに対して、試料No. 7（比較例）では、結晶組織の割合が多い。

## 【0112】

この急冷凝固合金薄帯をAr雰囲気中において $600\sim 800^\circ\text{C}$ の熱処理温度

範囲で6～8分間保持し、その後、室温まで冷却した。この後、VSMを用いて急冷合金薄帯（長さ3～5mm）の磁気特性を評価した。測定結果を表2に示す。

【0113】

【表2】

試料No	$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	熱処理温度(°C)
1	0.81	987	107	760
2	0.77	668	90.6	740
3	0.88	788	124	700
4	0.81	764	101	780
5	0.78	955	100	740
6	0.81	1080	107	600
7	0.82	884	111	720
8	0.81	758	97.7	760

【0114】

次に、表1の試料No. 6と同一の組成を有する原料合金を用意し、図1に示すようなストリップキャスト装置を用いて、急冷合金を作製した。具体的には、総量が10kgとなるように純度99.5%以上のB、Fe、Ti、Nd、およびCを秤量し、溶解槽に投入した。その後、これらの合金原料を高周波加熱によって圧力30kPaのAr雰囲気中で溶解し、合金溶湯を作製した。溶湯温度が1350°Cに到達した後、溶湯をシュートに流した。溶湯はシュート上をスムーズに流れ、冷却ロールにより冷却された。冷却ロールの表面周速度は12m/秒とした。

【0115】

こうして得られた急冷合金（平均厚さ：80μm程度）をAr雰囲気中において740°Cの熱処理温度範囲で6～8分間保持し、その後、室温まで冷却した。その後、VSMを用いて急冷合金の磁気特性を評価した。

【0116】

測定結果は、残留磁束密度 $B_r$ が0.79T、保磁力 $H_{cJ}$ が1090kA/m、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が102kJ/m<sup>3</sup>であった。この磁気特性を



表 2 に示す試料 No. 6 の磁気特性と比較すると、ほぼ同等の特性が得られたことがわかる。

#### 【0117】

次に、C が (B + C) の合計に占める割合 (原子比率  $p$ ) が 0.25 以下の試料 (実施例) と、 $p$  が 0.25 を超える試料 (比較例) について、XRD 及び減磁曲線を測定した。

#### 【0118】

図 4 は、 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$  (実施例:  $p = 0.1$ ) 及び  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_7\text{C}_7\text{Ti}_4$  (比較例:  $p = 0.5$ ) の熱処理前における XRD パターンを示している。これらの試料は、組成は異なるが、いずれも前述した実施例と同様にして作製された。なお、図 5 は、 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$  (実施例) 及び  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_7\text{C}_7\text{Ti}_4$  (比較例) の減磁曲線を示している。

#### 【0119】

C の比率  $p$  が 0.25 を超えて 0.5 に達する場合、図 4 に示されるように、 $\alpha\text{-Fe}$  の回折ピークが顕著に観察される。このように C が多過ぎると、急冷合金中に  $\alpha\text{-Fe}$  相が多く析出するため、熱処理後の構成相比率が所望範囲からずれ、図 5 に示すように減磁曲線の角形性が悪くなる。C が (B + C) の合計に占める割合 (原子比率  $p$ ) が 0.25 以下であれば、このような問題は生じなかった。

#### 【0120】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、Ti とともに C を鉄基希土類合金に添加することにより、合金溶湯の液相線温度を下げ、急冷合金を量産レベルで安定して製造することが可能となる。本発明では、磁石に必要な希土類元素の量を低減しながら、保磁力および磁化が十分に高い優れた磁気特性を発揮する永久磁石の量産が可能になる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明による鉄基希土類磁石原料合金のための急冷合金を製造する装置 (ストリップキャスター) の構成例を示す図である。

【図 2】

試料 No. 1（実施例）および試料 No. 7（比較例）の DTA を示すグラフである。

【図 3】

結晶化熱処理前（as-spun）の試料 No. 1（実施例）および試料 No. 7（比較例）の粉末 X 線回折データを示すグラフである。

【図 4】

$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$ （実施例： $p = 0.1$ ）及び  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_7\text{C}_7\text{Ti}_4$ （比較例： $p = 0.5$ ）の熱処理前における XRD パターンを示している。

【図 5】

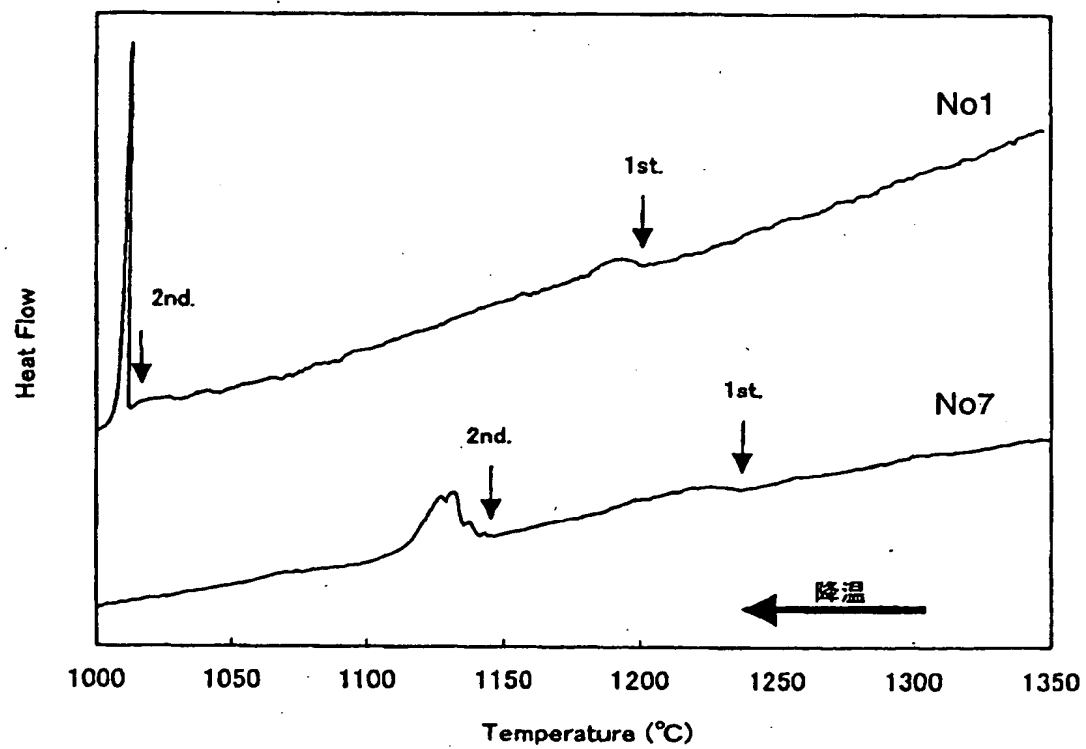
$\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$ （実施例）及び  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_7\text{C}_7\text{Ti}_4$ （比較例）の減磁曲線を示している。

【符号の説明】

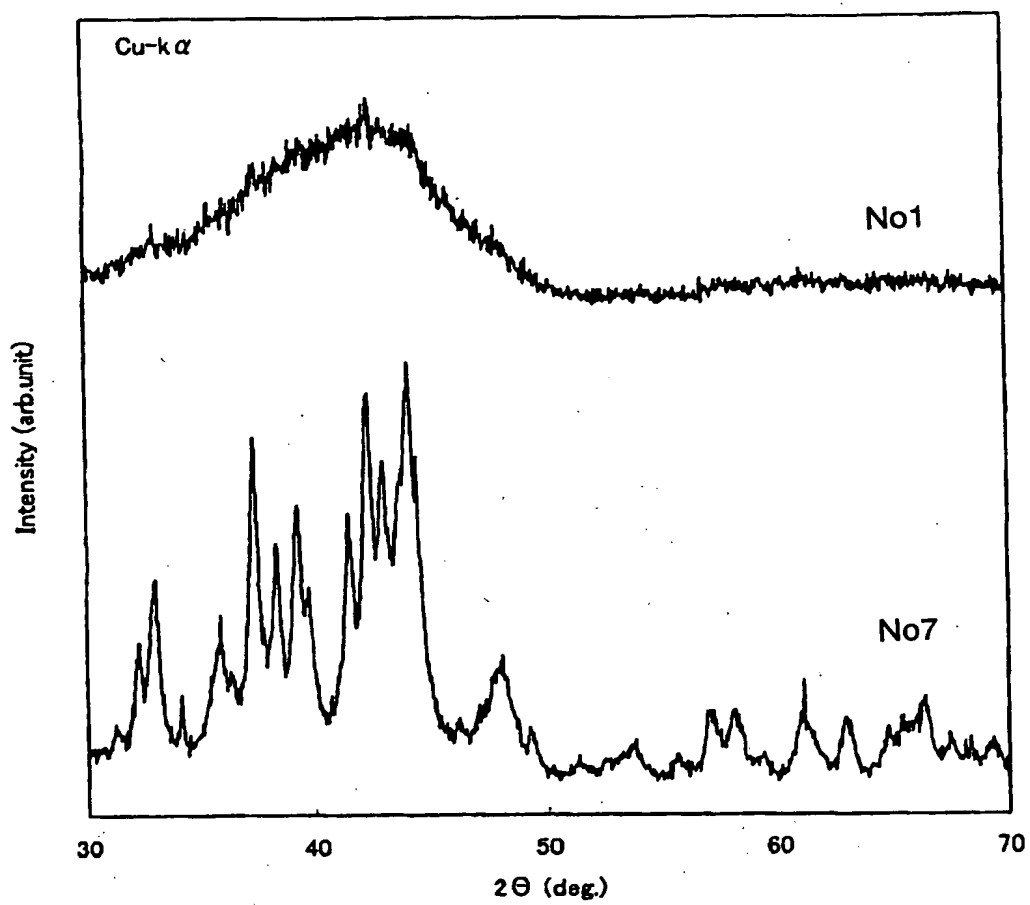
- 1 溶解炉
- 3 合金溶湯
- 5 シュート（タンディッシュ）
- 6 合金溶湯のパドル
- 7 冷却ロール
- 8 急冷合金



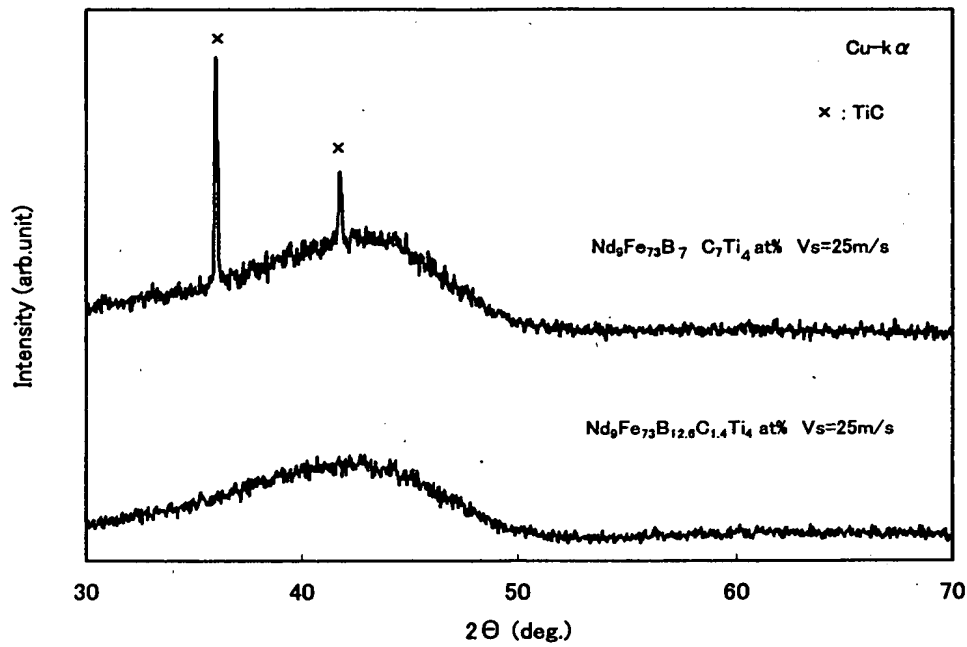
【図2】



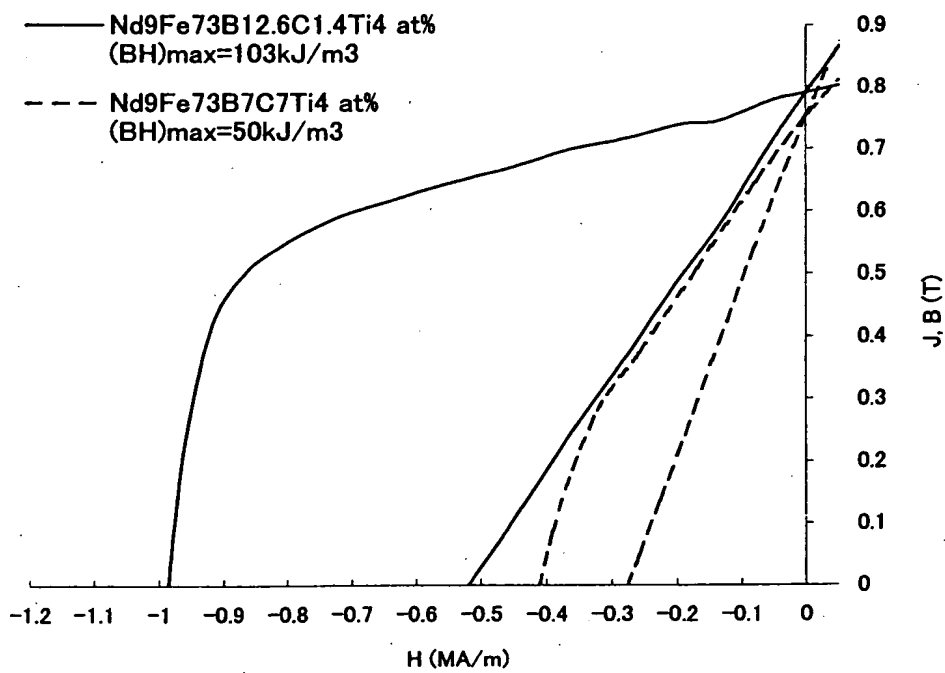
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希土類元素が少ないながらも高い保磁力および磁化を示し、減磁曲線の角形性にも優れた永久磁石を量産する。

【解決手段】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{100-x-y-z-n}(\text{B}_{1-p}\text{Cp})_x\text{R}_y\text{Ti}_z\text{M}_n$  で表現された合金溶湯を作製する。TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、RはY（イットリウム）および希土類金属からなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された1種以上の元素であり、 $10 < x \leq 25$  原子%、 $7 \leq y < 10$  原子%、 $0.5 \leq z \leq 12$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $0 \leq n \leq 10$  原子%、 $0.01 \leq p \leq 0.25$  の関係式が満足されている。上記の合金溶湯を案内手段上に供給し、案内手段上で合金溶湯の横方向流れを形成し、それによって、合金溶湯を冷却ロールとの接触領域に移動させる。合金溶湯を冷却ロールによって急冷し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相を含む急冷合金を作製する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183417]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名 住友特殊金属株式会社